

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-215979

(43)Date of publication of application : 05.08.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01B 3/12

(21)Application number : 05-008304

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.01.1993

(72)Inventor : OTANI OSAMU
TAKAHARA WATARU

(54) REDUCTION-RESISTANT FERROELECTRIC PORCELAIN COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a reduction-resistant dielectric porcelain composite for laminated porcelain capacitors wherein there is neither the degradation in resistivity nor the shortening of life due to the reduction of a dielectric porcelain composite even in firing in a neutral or reducing-atmosphere, and the variation in temperature of the capacitance is minimized.

CONSTITUTION: A reduction-resistant dielectric porcelain composite is prepared using 86.32-97.64mols of BaTiO₃, 0.01-10.00mols of Y₂O₃, 0.01-10.00mols of MgO and 0.001-0.200mols of V₂O₅. An additive containing 0.01-1.0mol% of at least one of MnO, Cr₂O₃ and Co₂O₃ may be included. Further, 0.5-10.0mol% of [Ba α , Ca (1- α)]SiO₃ (however, 0 1) may be added.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2764513

[Date of registration] 03.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8			
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-8304

(22)出願日 平成5年(1993)1月21日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 大谷 修

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 高原 弥

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 南條 眞一郎

(54)【発明の名称】 耐還元性誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 中性あるいは還元性雰囲気中で焼成しても、誘電体磁器組成物が還元されることによる比抵抗の低下及び短寿命化がなく、静電容量の温度変化が小さい積層磁器コンデンサ用の耐還元性誘電体磁器組成物を得る。

【構成】 86.32~97.64モルのBaTiO₃、0.01~10.00モルのY₂O₃、0.01~10.00モルのMgO及び0.001~0.200モルのV₂O₅で耐還元性誘電体磁器組成物を構成する。また、添加物として、MnO、Cr₂O₃、Co₂O₃のうちの少なくとも一種以上を、0.01~1.0モル%含有するもの及びさらに添加物として、(Ba α , Ca(1- α))SiO₃ (ただし、0 \leq α \leq 1) を、0.5~10.0モル%含有することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 86.32～97.64モルのBaTiO₃

3、

0.01～10.00モルのY₂O₃、

0.01～10.00モルのMgO、

0.001～0.200モルのV₂O₅からなることを特徴とする耐還元性誘電体磁器組成物。

【請求項2】 添加物として、

MnO, Cr₂O₃, Co₂O₃のうちの少なくとも一種以上を、0.01～1.0モル%含有することを特徴とする請求項1記載の耐還元性誘電体磁器組成物。

【請求項3】 添加物として、

{Ba α , Ca(1- α)}SiO₃ (ただし、0 \leq α \leq 1) を、0.5～10.0モル%含有することを特徴とする請求項1または請求項2記載の耐還元性誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐還元性誘電体磁器組成物、特にニッケル等の卑金属を内部電極として使用する積層磁器コンデンサに用いる耐還元性誘電体磁器組成物に係る。

【0002】

【従来の技術】積層磁器コンデンサは、誘電体磁器組成物シートの上に内部電極となる電極ペーストを印刷し、これを複数枚積層して熱圧着し、この積層体を空气中で焼結し、これに端子電極を取り付けることによって製造される。この製造方法においては、コンデンサの内部電極となる電極ペーストと誘電体磁器組成物を同時に焼成するため、内部電極に使用する材料は誘電体磁器組成物を焼結する温度内で電極が形成され、空气中で加熱した場合に酸化及び誘電体磁器組成物との反応がないことが必要である。

【0003】その条件を満足する材料として、従来白金やパラジウムなどの貴金属が使用されていた。しかし、これらの貴金属は非常に高価であり、積層磁器コンデンサのコストアップの最大の要因となっている。そのため安価なニッケル等の卑金属を内部電極として使用する試みがなされているが、ニッケルは酸化雰囲気中で焼成すると酸化し、またその時に誘電体磁器組成物と反応するため電極形成が不可能となる。

【0004】ニッケルが酸化しないように中性あるいは還元性雰囲気中で焼成する方法もあるが、その場合には誘電体磁器組成物が還元されてしまい、比抵抗が非常に低くなりコンデンサとして使用することができなくなる。比誘電率等の誘電体特性が良好な誘電体磁器組成物

として、特開昭62-2408号公報に記載されているCaZrO₂, MnO等を含有するBaTiO₃誘電体磁器組成物があるが、この誘電体磁器組成物は非酸化雰囲気中で焼成された場合には誘電体磁器組成物が還元され、寿命が短くなる。

【0005】寿命の長い耐還元性誘電体磁器組成物として特願平3-18261号に記載されているBaTiO₃, MnO, Y₂O₃に添加物として{Ba α , Ca(1- α)}SiO₃ (ただし、0 \leq α \leq 1) (以下「BCG」という) からなる誘電体磁器組成物を用いて形成した積層磁器コンデンサは、静電容量の温度変化が大きい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、内部電極に用いるニッケルが酸化しないように中性あるいは還元性雰囲気中で焼成した場合であっても、誘電体磁器組成物が還元されることによる比抵抗の低下及び短寿命化がなく、静電容量の温度変化が小さい積層磁器コンデンサを得ることができる耐還元性誘電体磁器組成物を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本願においてはBaTiO₃, Y₂O₃, MgO及びV₂O₅からなる耐還元性誘電体磁器組成物の発明、すなわち「86.32～97.64モルのBaTiO₃, 0.01～10.00モルのY₂O₃, 0.01～10.00モルのMgO, 0.001～0.200モルのV₂O₅からなることを特徴とする耐還元性誘電体磁器組成物」であることを構成とする発明を提供する。

【0008】

【実施例】本発明の実施例を図及び表を用いて説明する。図1に示すのは本願発明の耐還元性誘電体磁器組成物の製造工程図である。出発原料として、BaOとTiO₂を1:1のモル比で調合し、900℃～1200℃で化学反応をさせて得たBaTiO₃を用いる。なお、このBaTiO₃としては、この他に溶液法で調整して得られたBaTiO₃粉末(50%粒子径で0.8 μ ～1.2 μ)あるいはBaCO₃とTiO₂から得られたBaTiO₃をアトマイザー等により粒径1 μ m前後に粉碎したものを用いることができる。

【0009】(1)焼成後の組成が表1及び表2に示す配合になるようにBaTiO₃, Y₂O₃, MgO, V₂O₅, MnO, Cr₂O₃, Co₂O₃等を秤量・調合する。

【0010】

【表1】

No.	組 成 (モル%)										焼成 温度
	BaTiO ₃	Y ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅	B C G'		X MnO	Y Cr ₂ O ₃	Z Co ₂ O ₃	X-Y-Z 総 量	T ₂ (°C)
					α	量					
1	97.69	0	0.02	0.001	0.58	1.95	0.05	0.29	—	0.34	1400
2	97.54	0.20	0.02	0	0.58	1.95	—	0.29	—	0.29	1380
3	96.88	0.58	0.02	0	0.58	1.94	0.29	0.29	—	0.58	1380
4	97.04	0.58	0	0.005	0.58	1.94	0.15	0.29	—	0.44	1380
5	96.25	0.58	0.96	0.005	0.58	1.92	0.29	—	—	0.29	1340
6	96.89	0.58	0.01	0.30	0.58	1.94	0.29	0.29	—	0.58	1340
7	96.61	0.58	0.01	1.00	0.58	1.93	0.29	0.58	—	0.87	1340
8	96.39	0.58	0.96	0.005	0.58	1.93	0.14	—	—	0.14	1300
9	92.68	0.58	4.63	0.002	0.58	1.85	0.28	—	—	0.28	1300
10	95.86	0.01	1.92	0.005	0.58	1.92	0.29	—	—	0.29	1380
11	87.43	0.53	10.00	0.001	0.58	1.77	0.27	—	—	0.27	1300
12	85.95	0.53	11.50	0	0.58	1.76	0.26	—	—	0.26	1300
13	96.48	0.58	0.96	0.005	0.58	1.93	0.05	—	—	0.05	1340
14	96.67	0.29	0.97	0.005	0.58	1.93	0.14	—	—	0.14	1340
15	97.28	0.58	0	0.001	0.58	1.95	—	0.19	—	0.19	1320
16	97.45	0.58	0.02	0	0.58	1.95	—	—	—	0	1320
17	96.51	0.58	0.97	0.005	0.58	1.93	0.01	—	—	0.01	1320
18	95.47	0.57	1.91	0.002	0.58	1.91	0.14	—	—	0.14	1340
19	92.80	0.56	4.64	0.002	0.58	1.86	0.14	—	—	0.14	1340
20	95.47	0.57	1.91	0.050	0.58	1.91	0.14	—	—	0.14	1340
21	95.42	0.57	1.91	0.001	0.58	1.91	—	0.19	—	0.19	1380
22	97.24	0.58	0.05	0.050	0.58	1.94	—	0.19	—	0.19	1380
23	95.42	0.57	1.91	0.030	0.58	1.91	—	0.19	—	0.19	1360

*BCG: {Ba_α, Ca (1-α)} SiO₃

【0011】

【表2】

No.	組 成 (モル%)										焼成 温度 T ₂ (℃)
	BaTiO ₃	Y ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅	B C G [*]		X MnO	Y Cr ₂ O ₃	Z Co ₂ O ₃	X・Y・Z 総 量	
					α	量					
2 4	95.42	0.57	1.91	0.003	0.58	1.91	—	0.19	—	0.19	1360
2 5	95.42	0.57	1.91	0.010	0.58	1.91	—	0.19	—	0.19	1360
2 6	95.48	0.57	1.91	0.240	0.58	1.90	0.14	—	—	0.14	1360
2 7	96.53	0.39	0.96	0.190	0.58	1.93	—	0.19	—	0.19	1360
2 8	97.26	0.58	0.01	0.002	0.58	1.95	—	0.20	—	0.20	1320
2 9	95.05	0.95	0.90	0.002	0.58	1.91	—	0.19	—	0.19	1360
3 0	91.58	4.58	1.83	0.002	0.58	1.83	—	0.18	—	0.18	1340
3 1	86.32	10.00	1.75	0.005	0.58	1.75	—	0.18	—	0.18	1340
3 2	85.39	11.00	1.72	0.001	0.58	1.72	—	0.17	—	0.17	1340
3 3	98.14	0.59	0.98	0.001	0.58	0	0.29	—	—	0.29	1380
3 4	97.64	0.59	0.98	0.001	0.58	0.50	0.29	—	—	0.29	1320
3 5	93.54	0.56	0.94	0.001	0.58	4.68	0.28	—	—	0.28	1340
3 6	88.30	0.54	0.89	0.001	0.58	10.00	0.27	—	—	0.27	1300
3 7	85.79	0.53	0.88	0.001	0.58	12.54	0.26	—	—	0.26	1300
3 8	96.40	0.58	0.10	0.001	0.58	1.93	0.31	0.68	—	1.00	1360
3 9	92.51	0.74	0.09	0.001	0.58	5.55	0.65	0.46	—	1.11	1360
4 0	96.11	0.58	0.96	0.001	0.58	1.92	—	0.29	0.14	0.43	1360
4 1	96.11	0.58	0.96	0.001	0.58	1.92	0.14	—	0.29	0.43	1320
4 2	97.19	0.58	0.05	0.001	0.58	1.94	0.05	—	0.19	0.24	1360
4 3	91.85	4.58	1.83	0.002	1.0	1.83	—	0.18	—	—	1390
4 4	91.58	4.58	1.83	0.002	0.7	1.83	—	0.18	—	—	1360
4 5	91.58	4.58	1.83	0.002	0.3	1.83	—	0.18	—	—	1340
4 6	91.58	4.58	1.83	0.002	0	1.83	—	0.18	—	—	1340

*BCG: {Ba_α, Ca (1-α)} SiO₃

【0012】 (2) 湿式混合及び粉碎を行う。

【0013】 (3) 脱水乾燥する。

【0014】 (4) 有機バインダーを適量加え、混合しエナメル化する。

【0015】 (5) ドクターブレード法により、厚さ20μmでフィルム上に塗布し、誘電体磁器組成物シートを成形する。

【0016】 (6) 得られた誘電体磁器組成物シートに内部電極材料であるニッケルペーストを印刷により成形

する。

【0017】 (7) これを5層に積層し、熱圧着し積層体を得る。

【0018】 (8) 得られた積層体を、長さ3.2×1.6mmである3216形状に切断する。

【0019】 (9) 250℃～300℃の温度で安定させて10時間脱バインダ処理を行う。

【0020】 (10) 酸素分圧を7×10⁻⁹～9×10⁻¹³atmに制御し、焼成温度T₂=1,200℃～1,3

00℃で安定させて2時間焼成する。

【0021】(11) 中性雰囲気中で、700℃～900℃で安定させて9時間再酸化処理を行う。

【0022】(12) インジウム-ガリウム(In-Ga)合金の端子電極を取り付ける。このようにして得られたコンデンサは各層毎に20pF、合計100pFの静電容量を有する。

*

*【0023】これらの試料コンデンサについて、比誘電率「 ϵ_s 」、誘電体損「 $\tan \delta$ 」、絶縁抵抗「IR」(Ω)、静電容量の温度特性「TC」(%), 寿命「 μ 」(時間)の電気特性を測定した結果を表3及び表4に示す。

【0024】

【表3】

No.	ϵ_s	$\tan \delta$	IR (Ω)	T・C (%)				μ (時)
				-55℃	-25℃	85℃	125℃	
1	焼 結 困 難							
2	3390	2.6	5×10^{10}	-13.2	- 8.0	- 8.5	- 1.0	3
3	3800	2.2	8×10^{10}	- 5.0	- 4.0	0	6.0	4
4	3920	2.8	2×10^{10}	-16.8	-12.7	- 7.0	- 1.3	9
5	3600	1.9	5×10^{11}	-13.2	- 7.8	- 5.4	2.0	100
6	2100	2.3	5×10^9	-12.0	- 7.5	- 5.4	- 3.1	7
7	1400	5.4	8×10^7	-10.9	- 6.0	- 1.0	2.8	3
8	3100	2.0	2×10^{11}	-14.2	- 9.0	- 4.0	- 1.0	90
9	2900	1.8	3×10^{11}	- 8.0	- 5.3	- 8.5	- 4.0	34
10	3250	1.8	3×10^{11}	- 8.4	- 5.8	- 6.4	- 1.7	31
11	2560	1.6	1×10^{11}	- 7.6	- 5.3	- 9.6	- 8.7	37
12	1810	1.4	1×10^{11}	- 8.9	- 5.3	-11.4	-13.4	0
13	2820	2.2	2×10^{11}	-15.0	- 9.8	- 1.1	2.0	36
14	3180	2.6	2×10^{11}	-14.8	- 8.7	3.7	0	29
15	3790	5.9	2×10^{11}	-17.8	-11.9	- 1.0	2.0	45
16	半 導 体 化							
17	3000	1.8	2×10^{10}	-14.8	- 9.8	0	12.5	39
18	3180	1.8	3×10^{11}	- 8.6	- 6.2	- 5.1	1.0	60
19	3050	2.2	1×10^{11}	-10.2	- 6.1	- 7.8	- 3.7	48
20	2480	1.5	2×10^{11}	-11.7	- 8.4	- 4.4	4.6	200
21	3210	2.0	2×10^{11}	- 7.4	- 5.1	- 6.3	0	25
22	2800	2.2	3×10^{10}	- 8.3	- 6.1	- 6.4	1.0	150
23	3000	2.2	1×10^{11}	- 5.7	- 3.3	- 7.8	- 3.8	110

【0025】

【表4】

No.	ϵs	$\tan \delta$	IR (Ω)	T・C (%)				μ (時)
				-55℃	-25℃	85℃	125℃	
24	3180	2.1	2×10^{11}	-8.5	-5.0	-5.0	4.0	52
25	3260	2.1	1×10^{11}	-7.9	-5.5	-6.2	2.0	100
26	2480	1.8	8×10^9	-10.6	-7.9	-6.1	0	6
27	3100	1.9	3×10^{10}	-8.5	-6.2	-7.5	-3.2	200
28	3010	3.0	2×10^{11}	-15.0	-9.8	-2.4	-3.4	33
29	3150	2.0	3×10^{11}	-8.5	-5.9	-6.3	-2.0	28
30	2950	1.9	2×10^{11}	-10.5	-8.7	-4.4	-5.0	25
31	2650	1.6	3×10^{11}	-7.5	-5.4	-3.8	-9.0	46
32	半 導 体 化							
33	4330	5.2	1×10^{11}	-35.2	-20.0	-11.3	-18.5	8
34	3210	1.7	3×10^{11}	-15.0	-10.0	0	7.5	28
35	2880	1.9	1×10^{11}	-13.0	-6.1	-6.5	-4.0	40
36	2610	1.6	2×10^{11}	-8.9	-7.0	-6.0	-5.5	38
37	1910	1.4	3×10^{11}	-5.0	-4.0	-3.0	-5.0	9
38	2680	1.2	2×10^{10}	-6.9	-3.5	-2.5	-4.8	85
39	1380	1.0	4×10^9	-4.6	-2.6	-8.0	-9.0	7
40	3080	1.9	1×10^{11}	-13.8	-10.0	-9.0	-8.5	35
41	2980	2.0	7×10^{10}	-11.8	-7.4	-4.6	-1.9	36
42	3850	3.0	4×10^{10}	-14.9	-8.9	-7.8	-4.0	40
43	3160	2.2	2×10^{11}	-11.5	-9.0	-2.0	-7.0	35
44	3120	2.0	1×10^{11}	-10.6	-8.4	-4.9	-5.0	30
45	3000	2.0	3×10^{11}	-14.5	-10.0	-7.0	-8.5	25
46	2850	1.4	3×10^{11}	-14.9	-9.8	-5.0	-9.8	26

【0026】ここで、比誘電率「 ϵs 」及び誘電体損「 $\tan \delta$ 」は温度20℃、周波数1 KHzにおける値であり、絶縁抵抗「IR」は温度20℃において50 Vを30秒間印加した後の測定値、静電容量の温度特性「T・C」は各温度における静電容量の温度20℃における静電容量に対する温度特性、寿命「 μ 」は温度200℃において200 Vを印加して得た加速寿命である。

【0027】これらの測定結果の評価にあたり、比誘電率「 ϵs 」は2,500以上、誘電体損「 $\tan \delta$ 」は 50

3.0以下、絶縁抵抗「IR」は $10^{10} \Omega$ 以上、静電容量の温度特性「T・C」は±15%以内、寿命「 μ 」は10時間以上のものを良好であると判定し、それ以外のものを不良であると判定した。また、焼結が困難なもの及び半導体化したものはコンデンサとして使用することができないため、不良と判定した。

【0028】これらの判定基準により判定した結果、No. 5, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 2

9, 30, 31, 34, 35, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46の試料は良好であると判定され、No. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 12, 15, 16, 20, 26, 32, 33, 37, 39の試料は不良であると判定された。

【0029】この判定結果に基づいて、組成範囲について整理すると、 Y_2O_3 が0.01モル%未満（試料No. 1）の場合には、焼成温度（ T_2 ）=1,400℃でも焼結が困難であり実用性がない、また10.0モル%を越えると（試料No. 32）、組成物が還元されて半導体化するため、誘電体として作用しなくなる。したがって、良好な結果を得るためには Y_2O_3 は0.01モル%～10.0モル%の範囲にある必要がある。

【0030】 MgO が0.01モル%未満（試料No. 4, 15）の場合には、静電容量の温度特性 $T \cdot C$ が±15%以上と悪化し、誘電体損失 $\tan \delta$ が5.9と大きくなることがある。また、10.0モル%を越えると（試料No. 12）、加速寿命特性が極端に悪化する。したがって、良好な結果を得るためには MgO は0.01モル%～10.0モル%の範囲にある必要がある。

【0031】 V_2O_5 が0.001モル%以上（試料No. 2, 3, 12, 16以外の試料）添加されることにより、加速寿命特性が大幅に良好となるが、0.20モル%を越えて（試料No. 6, 7, 26）添加されると、比誘電率 ϵ_s が2500以下となり、絶縁抵抗特性が $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下となるため実用的でない。したがって、良

好な結果を得るためには V_2O_5 は0.001モル%～0.20モル%の範囲にある必要がある。

【0032】添加物BCGとして $\{Ba\alpha, Ca(1-\alpha)\}SiO_3$ （ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1$ ）が0.5モル%未満（試料No. 33）の場合には、静電容量の温度特性が±15%以上となり、10モル%を越えると（試料No. 37）、 ϵ_s が2500以下となる。したがって、良好な結果を得るためには添加物BCGが0.5モル%～10モル%の範囲にある必要がある。

10 【0033】 $MnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Co_2O_3$ の総量が0.01モル%未満（試料No. 16）の場合、組成物が半導体化し、1.0モル%を越えると（試料No. 39）、絶縁抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下となる。したがって、良好な結果を得るためには $MnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Co_2O_3$ の総量は0.01モル%～10モル%の範囲にある必要がある。

【0034】

20 【発明の効果】以上説明した組成範囲である本願発明に係る耐還元性誘電体磁器組成物は、内部電極に用いるニッケルが酸化しないように中性あるいは還元性雰囲気中で焼成した場合であっても、誘電体磁器組成物が還元されることによる比抵抗の低下及び短寿命化がなく、静電容量の温度変化が小さい積層磁器コンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の耐還元性誘電体磁器組成物の製造工程図。

【図1】

